

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

H01M 4/86



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98109696.4

[43]公开日 1998 年 12 月 9 日

[11] 公开号 CN 1201270A

[22]申请日 98.4.17

[30]优先权

[32]97.4.18 [33]IT[31]000907A / 97

[71]申请人 德·诺拉有限公司

地址 意大利米兰

[72]发明人 E·拉默尼

M·基恩伯格

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所
代理人 龙传红

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 聚合物膜燃料电池用气体扩散电极

[57]摘要

本发明公开了一种适用于固体聚合物电解质燃料电池的改进电极，该电极包括薄、多孔、扁平的导电基片，该基片的一侧涂覆有由低表面积导电碳与第一疏水剂相混合而形成的预涂层，该预涂层上涂覆有由载于高表面积导电碳上的铂与第二疏水剂相混合而形成的催化层。所覆涂层的疏水程度经适当调节以获得最适用的催化剂并可改善该工艺的水平衡。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

- 1、固体聚合物电解质燃料电池用阳极，含有多孔扁平的导电基片，其特征在于，它包括
- 5 - 由低表面积碳与第一疏水粘合剂相混合形成的预涂层，其中所述粘合剂的浓度在 15 和 25 %（重量）之间；
- 由催化剂与第二疏水粘合剂相混合而形成的催化层，其中催化剂是由分散于高表面积碳上的纯铂或其合金制备的，贵金属重量含量在 30 和 40 % 范围内，并且其中所述疏水粘合剂的浓度在 10 和 20 %（重量）之间。
- 10 2、根据权利要求 1 的阳极，其特征在于，导电基片由碳布制成。
- 3、根据权利要求 1 的阳极，其特征在于，导电基片由金属材料制成。
- 4、根据权利要求 3 的阳极，其特征在于，该金属材料是扁平的金属海绵。
- 5、根据权利要求 1 - 4 的阳极，其特征在于，将所述阳极在 300 °C 温度下进行补充热处理。
- 15 6、固体聚合物电解质燃料电池用阴极，该阴极含有多孔扁平的导电基片，其特征在于，它包括
- 是由低表面积碳与第一疏水粘合剂相混合形成的预涂层，其中所述粘合剂的浓度在 50 和 65 %（重量）之间；
- 由催化剂与第二疏水粘合剂相混合形成的催化层，其中催化剂是由分散于高
- 20 表面积碳上的纯铂或其合金制备的，贵金属的重量含量在 30 和 40 % 之间，并且其中所述疏水粘合剂的浓度在 10 和 20 %（重量）之间。
- 7、根据权利要求 6 所述的阴极，其特征在于，导电基片由碳布制成。
- 8、根据权利要求 6 所述的阴极，其特征在于，导电基片由金属材料制成。
- 9、根据权利要求 8 所述的阴极，其特征在于，该金属材料是扁平的金属
- 25 海绵。
- 10、根据权利要求 6 - 9 所述的阴极，其特征在于，将所述阴极在 300 °C 温度下进行补充热处理。

说 明 书

聚合物膜燃料电池用气体扩散电极

5 燃料电池是其中燃料（例如氢或其混合物）与助燃物（例如纯氧、空气、氯气或溴）发生化合作用所释放的反应能不是完全转化为热能，而是转化为作为直流电的电能的装置。在所述装置中，燃料供给阳极从而得到负极性，而助燃物供给阴极使之成为正极性。在燃料电池最常见的体系中，即那些输入有氢和氧或其混合物的电池中，对电能的释放所关注的是使用燃料的高利用率和对于环境的非常小的几乎可以忽略的负效应（没有有害逸出物和噪声）。
10

燃料电池大概的分类，常规上是基于用来分隔阳极室和阴极室的电解质的种类，而其结果是依据电池可能操作的温度范围来分类。此种分类可能由为所述类型的燃料而设计的用途直接反映。

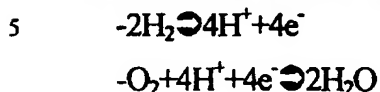
更具体地，在高温即高于 200 °C 温度下操作的燃料电池现在正成为大型设备的替代电源，而且令人感兴趣的问题是由高热条件所确保的共生（co-generation）可能性。相反，在低温电池（25 - 200 °C）领域中，对固体聚合物电解质燃料电池的兴趣不断增加，该电池的阴极室和阳极室分别输入有氢气（由其前体经催化转化而得到的纯氢或其混合物）和纯氧（优选为空气）。
15

在这些装置可提供的许多优点中，对于非常快的起动、跟随在电源供应的非常广阔的领域中所需电源变化的瞬时能力和高电效率方面给予了特别注意。由于所有这些原因，固体聚合物电解质燃料电池最为适宜的应用领域是小型家用电源、小型连续发电机、由在化学和电化学设备中作为副产物产生的氢而得到的高效能量恢复以及电力传输。
20

固体聚合物电解质的典型实施方案是由离子交换膜组成，其特征在于高的离子电导率。发展此种电解质是作为更传统的酸性或碱性溶液（例如正磷酸或氢氧化钾）的替代品，以解决与使用液态电解质有关的问题，尽管一般该液态电解质包含在多孔基片中，但由于两室间的瞬时压力不平衡而给其使用带来严重局限。另外，由于所述电解质具有强腐蚀性所以需要非常昂贵的构造材料。
25

在聚合物离子交换膜燃料电池领域中，起初面临的主要缺点是难于在膜区域（其中电流是由正电荷载体（ H^+ 离子）传输的）和两个电极表面之间提供
30

优良的电连续性，其中的电导率是由电子流所保证的。通过阳极和阴极反应的方式在催化剂颗粒上形成两个载体之间的电荷通路，该催化剂激活电极。在具有（其中输入了含有作为燃料的氢气的混合物的）阳极和（输入了含氧气的混合物的）阴极的电池的典型情况中，反应分别为：



为了获得非常有效的装置，催化颗粒和膜之间的接触点必须能使气体反应物易于到达。为达此目的，电极中含有疏水剂（例如聚四氟乙烯 P.T.F.E.），该疏水剂可将阴极反应所生成的水局部隔离从而为气体留出自由入口。只有膜和催化剂的接触点和反应物的入口处得到保证时才能保证有效的反应位置。

在现有技术中为增加这些接触点而提出了在膜的两侧上使用大量催化剂（常规为膜的每侧含有 40 - 50 克/米²）的第一溶液。铂黑是唯一能够确保工业应用中的有效效能的催化剂。然而由于这种材料的成本高而完全阻止了此种技术的工业发展。出于比较的原因必须注意，在使用嵌入基片中的磷酸作为电解质最近的燃料电池技术中，所用铂的用量比以前低了十倍。在磷酸燃料电池中最常用的电极是由涂覆于导电薄碳布制成的基片上的催化剂活化的，该催化剂是由载于活性炭颗粒上的铂组成的。在 US4647359 中所描述的这些电极可由 E-TEK, U.S.A. 公司商购到，商标为 ELATTM。ELATTM 电极特别适用于磷酸燃料电池中。实际上作为基片的碳布的一侧被催化剂和疏水剂的混合物活化，而另一侧则由与疏水剂相混合的导电碳活化，目的是将电解质物理约束在多孔载体基片中，正如业已描述过的。在 US4647359 中描述的电极所提及的一类疏水粘合剂完全不适用于聚合物离子交换膜燃料电池中。

首先，这种结构涉及面对膜的活性表面对面的疏水表面。如前所述，这是由于需要将液体电极约束在多孔基体内部，而在固体电解质的情况中该疏水表面则完全没有用，反而它将带来任何所不需要的多余的欧姆损失。而且在规模生产中，活化两个表面是不利的，因为这将导致自动化生产工艺的过度复杂化。在 US4647359 中所描述的方法也提及了含有催化剂和疏水粘合剂的均匀混合物的电极活性表面。但是这导致在基片的粗糙部分内损失了大量的催化剂。

在 US4876115 中也描述了将 ELATTM 电极用于隔膜燃料电池中。该发明包括用质子导电的液体浸渍电极活性表面，从而产生了实际上从膜相延伸直至达

到电极的更外表面上的三维反应区，因此使铂的利用率增加了一个数量级。其后的步骤，正如 US3134697 中所述，包括将电极热压在膜上则得到具有与现有技术中铂含量较高的膜-电极组件相同的电化学性能的膜-电极组件。在膜燃料电池中为获得电极的最佳性能所需的典型贵金属载量减少至每平方米活性表面 5 克。尽管 ELAT™ 电极起初并非是为为此目的而设计的，但是感谢这项发明为 ELAT™ 电极在该领域中得到快速应用。

这两项技术的结合原则上可赋予膜-电极组件所希望的电化学性能，然而从工业化的角度考虑则是不能完全满意的。特别地，由于与自动化有关的问题而造成将两个电极热压在固体电解质上的工艺是非常昂贵的。实际上必须将每个膜-电极组件加热和加压一定时间以足够使元件相互紧密接触，这段时间一般在几分钟范围内。而且所需温度必须超过 100 °C 而相对湿度接近于 100 %，否则可商购的或在文献中记载的适用于任何燃料电池的隔膜将遭受不可逆的损坏。所需元件的高成本导致不能抛弃已损坏的元件，而这些在必须将许多参数（时间、温度、压力、相对湿度）保持在非常严格的容许极限内的大规模生产中又是不可避免的。另外，隔膜在热循环和各种相对湿度下将发生明显膨胀。然而电极却基本上是尺寸稳定的。这导致界面处的危险应力而造成可能损坏热压组件，而将该组件组装在电池中以前必须严格控制条件，从而增加了制造成本。

基本上阻碍了固体聚合物电解质燃料电池的工业成功的这些缺点已被 US5482792 中记载的组件克服了，该专利公开了组装电池时由于使用了表现出残余可变形性的集流器使得在单个元件叠加后，热压膜-电极组件可在原位进行。这种集流器可提供均匀分布的接触点，同时使电池的夹具所产生的压力在两个电极上以密点式均匀分布。

本发明的主要目的是用改善现有电极性能的方法，使其适用于固体聚合物电解质电池中，该现有电极包括薄的多孔导电基片并设计应用于液体电解质电池中。

特别地，本发明在于仅用具有低表面积导电碳和第一疏水剂的预涂层活化所述薄的多孔导电基片的一面，而后叠加一层由载于高表面积导电碳上的铂与第二疏水剂相混合所构成的催化层，并且调节所涂覆涂层的疏水度以获得最佳效能的催化剂。

为得到用于聚合物燃料电池的电极的电化学性能最佳化需到达下述要求:

- 最大限度地增加催化剂与质子导体之间的活性接触面积, 即同时与膜接触的催化颗粒数和与有效输入的气体反应物接触的颗粒数;
- 5 · 膜 - 电极组件中的最佳水平衡, 使电解质完全水化, 即为了确保优异的电导率而又不造成催化颗粒中可能抑制反应物进入的过量的水。

惊奇地发现, 将疏水粘合剂以渐减的量在阴极的内、外侧之间分配是非常有利的, 而在阳极不会得到相似结果。因此, 对阴极和阳极施以不同的处理方法, 并且为每个电极设计出最佳组成。在这两种情况下, 首先在基片上涂覆低
10 表面积导电碳与疏水粘合剂相混合的预涂层。涂覆所述预涂层的目的是向电极提供所需疏水性能, 并且基本上填充基片的粗糙部分以获得非常平整的表面。将由载于高表面积碳上的铂基催化剂与第二疏水剂相混合而形成的催化层涂覆于由上述方法获得的基片上。调整催化剂中的铂/碳比以使暴露的铂的表面积最大。事实上, 当使用一定量的贵金属时, 对于具有过度分散的铂的催化剂将
15 得到较厚的催化层, 而这会导致在过深的层中埋藏大量铂的危险, 从而不能得到连续的隔膜。相反, 含有过浓铂的催化剂表现出过度减少的比表面积 (这涉及所使用的金属的量)。

在输入非纯氢的燃料电池的应用中, 铂经常由于中毒而发生去活化。在这些情况中, 用含有以铂合金的形式存在的铂催化剂来激活燃料电池的阳极可以
20 获得优异的进步。例如, 调节以重量为单位的铂/碳比同样可以推广到铂 - 钌二元合金。

下列实例所示为:

- 以纯铂或其合金形式分散于碳表面的最佳贵金属的含量在 30 - 40 % (重量) 范围内。
- 25 · 在阴极预涂层中的最佳 P.T.F.E. 浓度在 50 - 60 % (重量) 范围内。
- 在阳极预涂层中的最佳 P.T.F.E. 浓度为 15 和 20 % (重量) 之间。
- 在阳极和阴极催化层中的最佳 P.T.F.E. 浓度在 10 - 20 % (重量) 范围内。

实施例

根据下述方法制备用于燃料电池中的一些电极样品:

- 30 · 将含有预涂层组分的水分散体涂覆在基片表面并在环境温度下干燥, 以获得

每平方米 25 克的碳特定载量;

- 其后将含有催化层组分的水分散体涂覆于预涂层上并在环境温度下干燥, 以得到每平方米 6 克贵金属的特定载量;

- 将这样获得的活性基片在 350 °C 热处理 30 分钟;

- 5 - 将 5 % 的全氟磺酸聚合物的氢化乙醇悬浮液 (可商购, 由纳幕尔杜邦公司提供, 商标为 Nafion®) 用涂刷法涂覆于活性基片上, 随后在环境温度下干燥。最终含量为 10 g/m²。

该基片由厚度为 0.35 mm 的导电碳布 (示于表 1 中, 以 TC 表示) 或由商业上称之为 “金属海绵” 的完全扁平的网状金属镍 (示于表 1 中, 以 SM 表示)

10 组成。

将作为疏水粘合剂的 Shawinigan 乙炔黑碳 P.T.F.E. 用于预涂层中。

将相同的疏水粘合剂与载于 Vulcan XC-72 碳上的 Pt 相结合用于催化层中。

该样品具有下列性能:

15

20

25

30

表 1

样品	基板类型	预涂层中的 P.T.F.E.	催化层中的 P.T.F.E.	催化层中的贵 金属	催化层中碳上 的贵金属 % (重量)
A	TC	15 %	50 %	Pt	30%
B	TC	30%	50 %	Pt	30%
C	TC	40%	50 %	Pt	30%
D	TC	50%	50 %	Pt	30%
E	TC	65%	50 %	Pt	30%
F	SM	50%	50 %	Pt	30%
G	TC	20%	50 %	Pt	30%
H	TC	25%	50 %	Pt	30%
I	SM	60%	50 %	Pt	30%
J	TC	70%	50 %	Pt	30%
K	TC	60%	15%	Pt	20%
L	TC	60%	15%	Pt	40%
M	TC	60%	15%	Pt	50%
N	TC	60%	15%	Pt	70%
O	TC	15%	30%	Pt	30%
P	TC	15%	10%	Pt	30%
Q	TC	15%	20%	Pt	30%
R	TC	20%	15%	Pt	30%
S	TC	60%	25%	Pt	30%
T	TC	60%	40%	Pt	30%
U	TC	60%	10%	Pt	30%
V	SM	15%	15%	PtRu 1:1	30%
W	TC	15%	15%	PtRu 1:1	50%
X	TC	15%	30%	PtRu 1:1	50%

一些 ELAT™ 电极的样品是由 E-TEK 美国公司制造的。根据 US4647359 所公开的方法制备的样品其铂的含量为每平方米 6 克。将液态 Nafion® 层涂覆于

- 与表 1 相同的工艺制备的样品上。这些外加的样品用 Y 表示。根据 US5482792 所教授的方法，向阳极输入纯氢气并且向阴极输入空气制备活性表面积为 25 cm^2 的燃料电池，其中与 Nafion® 117 膜相结交替地安装有表 1 中的电极样品。所有测试均在相同操作条件下进行，在 3 kA/m^2 下同样的时间间隔为 6 小时。
- 5 每次测试结束后测定池电压。其结果记录于表 2 中。

表 2

测试 N°	阳极	阴极	3 kA/m^2 时的池电压
1	Y	Y	730 mV
2	D	D	740 mV
3	F	F	740 mV
4	A	D	755 mV
5	B	D	750 mV
6	C	D	745 mV
7	J	D	720 mV
8	G	D	755 mV
9	H	D	755 mV
10	A	B	715 mV
11	A	C	745 mV
12	A	E	760 mV
13	A	I	765 mV
14	A	J	740 mV
15	O	E	770 mV
16	P	E	775 mV
17	Q	E	775 mV
18	Q	S	795 mV
19	Q	T	780 mV
20	Q	U	795 mV
21	Q	K	760 mV
22	Q	L	790 mV
23	Q	M	775 mV
24	Q	N	765 mV
25	V	U	790 mV
26	W	U	790 mV
27	X	U	780 mV

99-05-15

上面的描述用于确定本发明的特征及其某些用途。然而，可以使用上述电极结构和等同结构的其它用途也不脱离本发明的范围，并且应包含在下述权利要求的范围内。